

小尺寸铜团簇冷却与并合过程中结构变化的原子尺度研究*

张 林^{1)†} 徐送宁^{1)‡} 李 蔚¹⁾ 孙海霞¹⁾ 张彩碚¹⁾

1) 东北大学理学院, 沈阳 110004)

2) 沈阳理工大学理学院, 沈阳 110168)

(2008 年 12 月 23 日收到, 2009 年 3 月 20 日收到修改稿)

研究 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 熔融铜团簇在冷却过程以及 300 K 时两个具有二十面体结构 Cu_{55} 团簇在并合过程中的结构变化. 对一些小尺寸团簇的结构变化采用基于嵌入原子方法的正则系综分子动力学进行计算机模拟. 通过对模拟结果的分析表明, 小团簇的冷却和并合过程存在阶段变化的特点. 降温过程中 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 团簇的原子运动及其微观结构变化表现出较大差异, 由此导致这三类团簇内原子排布的不同, 其中 Cu_{59} 团簇结构的有序程度最低. 在两个 Cu_{55} 团簇并合早期阶段, 这两个团簇相接触后发生变形导致原子位置出现较大改变, 在随后的并合过程中, 原子扩散引起原子局部位置调整导致所并合体系的结构发生变化. 远离两个团簇接触区的原子仍保持其并合前的结构.

关键词: 团簇, 分子动力学, 计算机模拟, 表面

PACC: 3640B, 6120J, 6185, 6810J

1. 引 言

金属团簇具有不同于块体和单个原子、分子的丰富多样结构和物理与化学性质, 并在新型纳米电子器件和纳米催化剂上得到了广泛应用^[1-3]. 由于这些团簇所具有的光、电以及磁等性质与团簇的结构及其尺寸紧密相关, 因此对于团簇结构的研究一直受到研究者的关注. 在通过物理方法实验制备金属团簇的过程中, 大多采用将气相或离化的金属在不同方式下快速冷却凝结或者是通过团簇之间的并合等方式得到不同尺寸的团簇^[4-8]. 其中对于包含几十个原子的小尺寸自由表面团簇, 它们的结构变化极度依赖于其所包含的原子数, 每增加或减少一个原子都可能导致它们结构变化的极大差异. 了解这些小尺寸团簇在凝结和并合过程中所发生的结构变化, 对于预测和控制团簇尺寸进而实验合成具有特定结构及性质的纳米颗粒材料具有指导意义. 对于这些小尺寸团簇的结构变化虽然可以由团簇中原子的运动加以解释, 但实验上很难直接观察到原子

是如何移动到某一位置并导致局域结构的重组. 计算机模拟则提供了在原子尺度上观察这种结构演化过程的可能. 铜团簇作为一种重要的货币金属团簇, 已经有许多实验和理论的研究, 特别是可以通过建立在经验势基础上的计算机模拟(如分子动力学等方法)描述这种体系内原子的运动^[9-14].

本文采用基于嵌入原子法(embedded atom method, 简记为 EAM)的正则系综分子动力学分别模拟了处于熔融状态的 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 团簇在冷却过程中的结构变化以及两个 Cu_{55} 团簇在室温(300 K)条件下的并合过程. 根据对分布函数(pair distribution function)和原子密度分布函数随温度的变化以及均方位移和团簇质心距离等随时间步的变化, 分析了在降温和并合过程中团簇结构的变化. 模拟中选取原子数 N 分别为 55, 57, 58 和 59 的团簇作为研究对象, 是由于实验发现包含几十个原子的金属小团簇大多具有基于二十面体形状的几何结构, 理论计算发现当团簇所包含的原子数达到幻数(如 $N = 55$)时, 团簇具有更为稳定的完全二十面体

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: G2006CB605103)资助的课题.

† E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

结构^[12].

2. 模拟方法

原子间的相互作用势采用 Mei 等^[15]提出的 EAM 形式. 模拟采用正则系综(NVT)分子动力学方法, 计算中时间步长取为 1.6×10^{-15} s. 模拟过程中, 用 480000 个时间步使所模拟体系达到平衡, 随后的 20000 个时间步所记录下来的原子轨迹用于取热力学平均值. 在每个模拟温度, 通过对每个时间步的原子速度进行温度标定保证体系的温度不变, 模拟过程采用周期性边界条件. 在模拟中, 首先构造一个 $20a_0 \times 20a_0 \times 20a_0$ 的包含 32000 个原子的面心立方 Cu 晶体(这是模拟中所用的分子动力学元胞的空间范围, Cu 的晶格常数 a_0 取为 0.3615 nm), 在这个 Cu 晶体中截取出原子数 N 分别为 57, 58 和 59 的孤立自由表面铜团簇, 以及两个原子数 N 均为 55 的孤立自由表面铜团簇. 然后分别将 Cu_{57} , Cu_{58} 和 Cu_{59} 团簇直接升温到 1100 K, 得到处于熔融状态的三类团簇. 对两个 Cu_{55} 团簇在 300 K 温度下弛豫得到二十面体形状, 将这两个二十面体以各自 111 小面相互平行的方式摆放得到初始结构, 初始结构中两个二十面体中心之间的距离为 $2.5a_0$. 图 1 显示了经上述过程所得到的两个 Cu_{55} 团簇初始结构, 图中用两种不同的灰度表示两个团簇, 两个团簇内部深色的原子球表示团簇核心的 13 个原子.

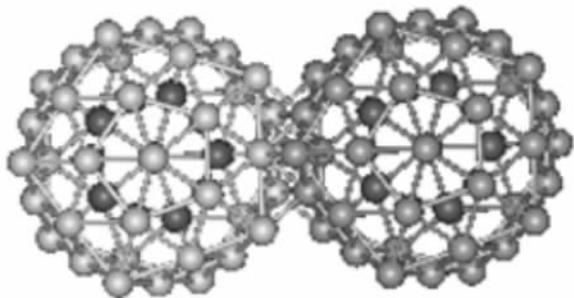


图 1 两个 Cu_{55} 二十面体 111 小面平行的初始结构

计算中所涉及的函数如下^[16]:

$$g(r) = \frac{V}{N} \sum_{i \in N} \sum_{j \neq i \in N} \delta(r - r_{ij}) \quad (1)$$

$$\rho(R) = N_L / N \quad (2)$$

$$D_{SD} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [r_i(t) - r_i(t - \Delta t)]^2 \quad (3)$$

式中, \cdot 表示对于统计时间步的平均, V 是所模拟

体系的体积, N 是体系中的原子数, $g(r)$ 是对分布函数. 对分布函数给出了在相同原子密度下, 原子随机分布时出现间距为 r 的原子对概率. $\rho(R)$ 表示沿团簇半径 R 方向第 L 层的原子密度分布函数, N_L 是分布在第 L 层 $R - R/2$ 到 $R + R/2$ 之间的原子数. D_{SD} 为均方位移, $r_i(t)$ 和 $r_i(t - \Delta t)$ 分别是第 i 个原子在 t 时刻和前一时刻 $t - \Delta t$ 的位置. 模拟过程中同时记录两个团簇质心之间距离随模拟时间的变化.

3. 结果及分析

3.1. 熔融 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 团簇在降温过程中的结构变化

在将截取出来的三类团簇升温到 1100 K 使之处于熔融状态后, 将温度以间隔为 50 K 的降幅持续下降, 这个过程对应一个降温速率为 6.25×10^{10} K/s 的降温过程(降温速率由起始温度与最终温度之间的温度差除以模拟所用的总时间得到). 图 2 显示了冷却过程中这三类团簇在不同温度时的对分布函数曲线及其原子结构. 由图 2 可见, 在 1100 K 时, 这三类团簇的对分布函数曲线展现出典型的液态结构特征, 即它们对分布函数的第一峰和第二峰都已经展宽, 其他峰则不可见. 当这三类团簇的温度分别降到 800, 850 和 750 K 时, 尽管 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 团簇的对分布函数仍展现出类似 1100 K 时的液态样式, 但是随着温度的降低对分布函数曲线的各峰逐渐变高, 说明团簇的结构随温度的降低正在发生变化. 随着三类团簇的温度分别降到 600, 700 和 600 K 时, 这三类团簇 1100 K 时对分布函数曲线的第二个峰都出现了明显的劈裂迹象, 在温度降到 400, 450 和 400 K 时, 第二个峰已变成了两个峰. 这时在 $r \leq 1.5a_0$ 的范围内三类团簇都可以明显地观察到一个主峰和几个小峰, 主峰的峰值明显高于其他峰, 在这些温度下主峰的峰高也明显高于其他较高温度时的第一个主峰, 并且其峰宽与其他温度下的峰宽相比也明显地变窄. 对于 Cu_{58} 和 Cu_{59} 团簇, 在 450 和 400 K 时, 在 $1.0a_0$ 附近分别出现了一个新峰. 在 $r > 1.5a_0$ 范围内都能够明显地观察到这三类团簇一些新的峰. 这些对分布函数曲线各峰的变化表明, 此时这三类团簇的结构已经变成既非液态也非块体面心立方晶体结构. 降温过程中这些团簇结构的变化, 可以由图右侧的原子结构图形象地显示出来. 由图 2 还可以看

出,当温度分别高于 750,800 和 700 K 时,团簇整体上仍处于无序状态,当温度降到 600,700 和 600 K 时,团簇出现了局部的有序结构.随着温度的进一步降低,这种有序结构逐步扩展并形成了环状结构.

下面将给出降温过程中各温度点的原子密度分布函数和由该函数所确定的各壳层内原子结构变化.根据这些变化显示出 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 团簇从高温降到低温时局域结构的变化过程.

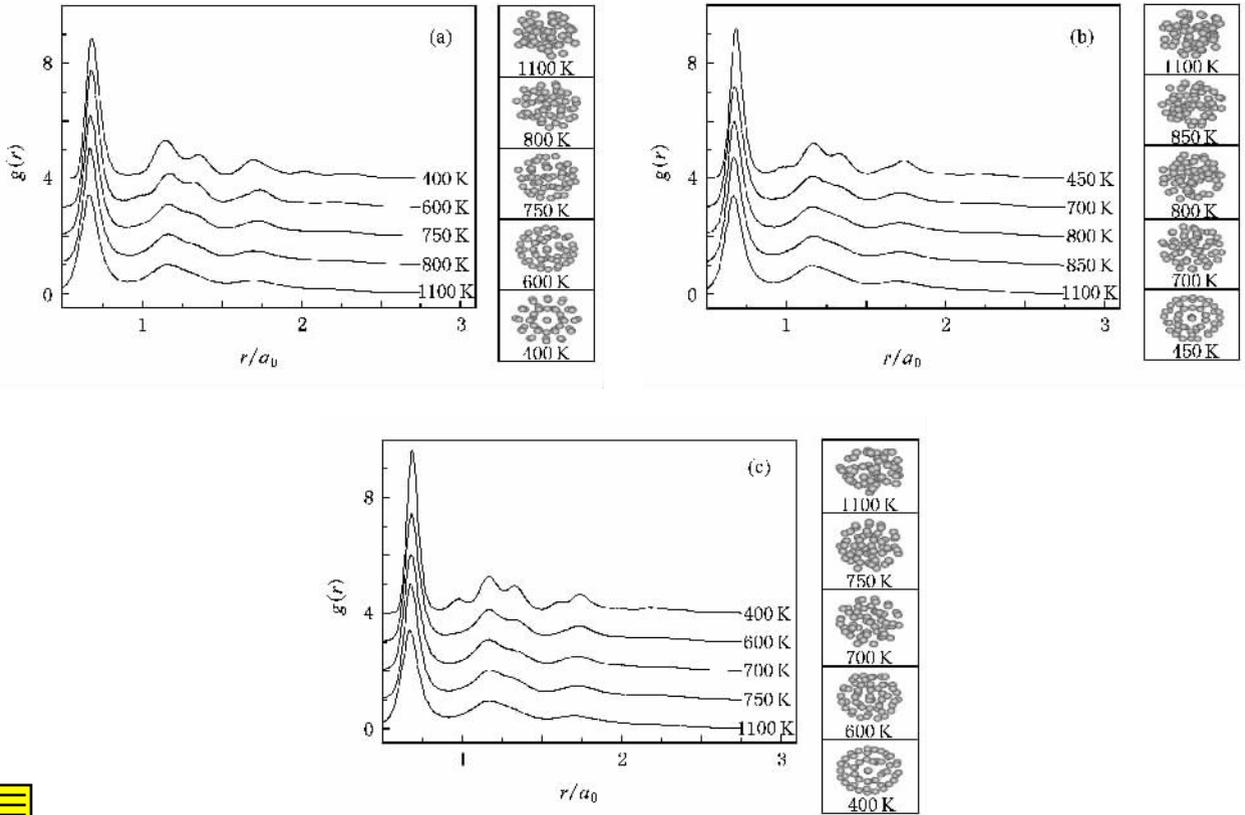


图 2 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 团簇在降温过程中对分布函数曲线及原子结构 (a) Cu_{57} , (b) Cu_{58} , (c) Cu_{59}

图 3—图 5 分别显示了不同温度时 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 团簇的原子密度分布函数及其所对应的各壳层内原子结构,图中出现的壳层标志 S1—S4 表示由原子密度分布函数图中的虚线所界定的第一壳层到第四壳层的 4 个壳层.

在 1100 K 时,所研究三类团簇的原子密度分布函数都展现为既宽又矮且彼此相连的两个峰,随着这三类团簇的温度分别下降到 750,800 和 700 K 时,尽管它们的密度分布函数峰都变高变窄,但是三类团簇各壳层内原子间的运动形式却表现出不同. Cu_{57} 团簇内原子的运动既有原外壳层内的原子向内运动到团簇中心形成一个中心壳层,使得原内壳层的原子组成第二壳层(S2),又有原外壳层内的原子向团簇外部运动并在团簇的最外部形成一个新的最外壳层,这时原外壳层变为次外壳层.这种团簇内部原子向内、向外的运动使得 Cu_{57} 团簇在 1100—750 K 降温区间内初步形成一个如图 3(b)所示的四壳层

结构.对于 Cu_{58} 和 Cu_{59} 团簇而言,团簇内原子的运动都表现为原子由外壳层向内壳层的运动,这种运动导致出现一个中心壳层,并形成如图 4(b)和图 5(b)所示的三壳层结构.对于 Cu_{57} 团簇,随着温度的继续降低,团簇内的原子互相交换位置,外壳层的密度分布函数峰伴随着第三峰的明显劈裂,密度分布函数各峰变得高且窄,与这种变化相对应,第二壳层、第三壳层和第四壳层内的原子变得局域有序,当温度降到 400 K 时,第二壳层内的 14 个原子形成双六边形金字塔形状,第四壳层内的 11 个原子形成一个五边形和一个六边形,如图 3(c)所示. Cu_{58} 团簇在温度低于 800 K 的降温过程中结构变化则呈现为不同于 Cu_{57} 团簇的形式,团簇内部壳层内的原子移动到团簇最外部,形成第四壳层,当温度降低到 450 K 时,第二壳层和第四壳层内的原子在出现分别多出 1 个和 2 个原子的双五边形金字塔形状的同时,第三壳层内的 30 个原子具有变形的 20 个三角形和 12 个

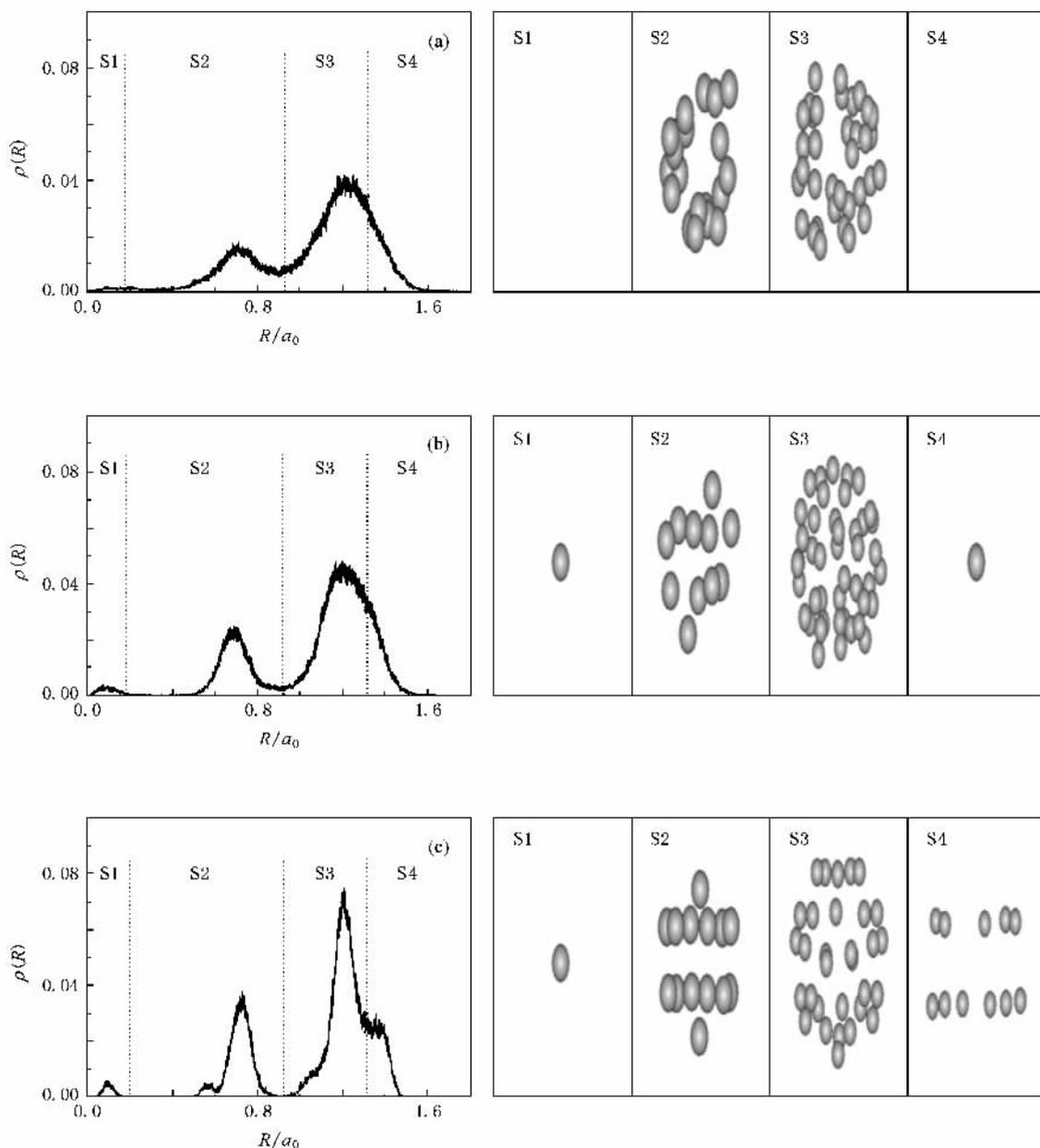


图 3 Cu_{57} 团簇在不同温度时的原子密度分布函数及其所对应的各壳层原子结构 (a) $T = 1100 \text{ K}$ (b) $T = 750 \text{ K}$, (c) $T = 400 \text{ K}$

五边形形状.与之相对应,原子密度分布函数峰随着温度的降低在各峰变高且窄的同时出现了峰的劈裂,其中对应于第四壳层的出现,800 K 时的第三个峰劈裂成两个峰. Cu_{59} 团簇在从 700 K 降到 400 K 的温度变化区间内,它的密度分布函数峰的变化与 Cu_{58} 团簇相似,在各峰变高且窄的同时出现了峰的劈裂现象.这种现象对应着团簇内原子间不断交换位置,在温度降到 400 K 时,第四壳层内的原子数增加到 7 个.这里需要指出的是, Cu_{59} 团簇在 400 K 时密度分布函数的第二个峰和第三个峰较 Cu_{58} 团簇相

应的峰要宽且低,并且在第二个峰和第三个峰之间出现了一个比较明显的小峰.这种不同表明,在 Cu_{59} 团簇的第二壳层和第三壳层内原子结构的有序程度要低于 Cu_{58} 团簇,这也可以由这两个壳层内的原子结构图表现出来.从图 5(c) 右侧所示的原子结构图可见,在第二壳层内的 13 个原子尽管仍可辨识为双五边形金字塔形状,但变形很大,第三壳层内的 38 个原子的形状远不如 Cu_{58} 团簇有序.另外 Cu_{59} 团簇密度函数第四个峰还拖着一个小峰,与之对应的第四壳层内的 7 个原子堆积结构也不是一个有序的几

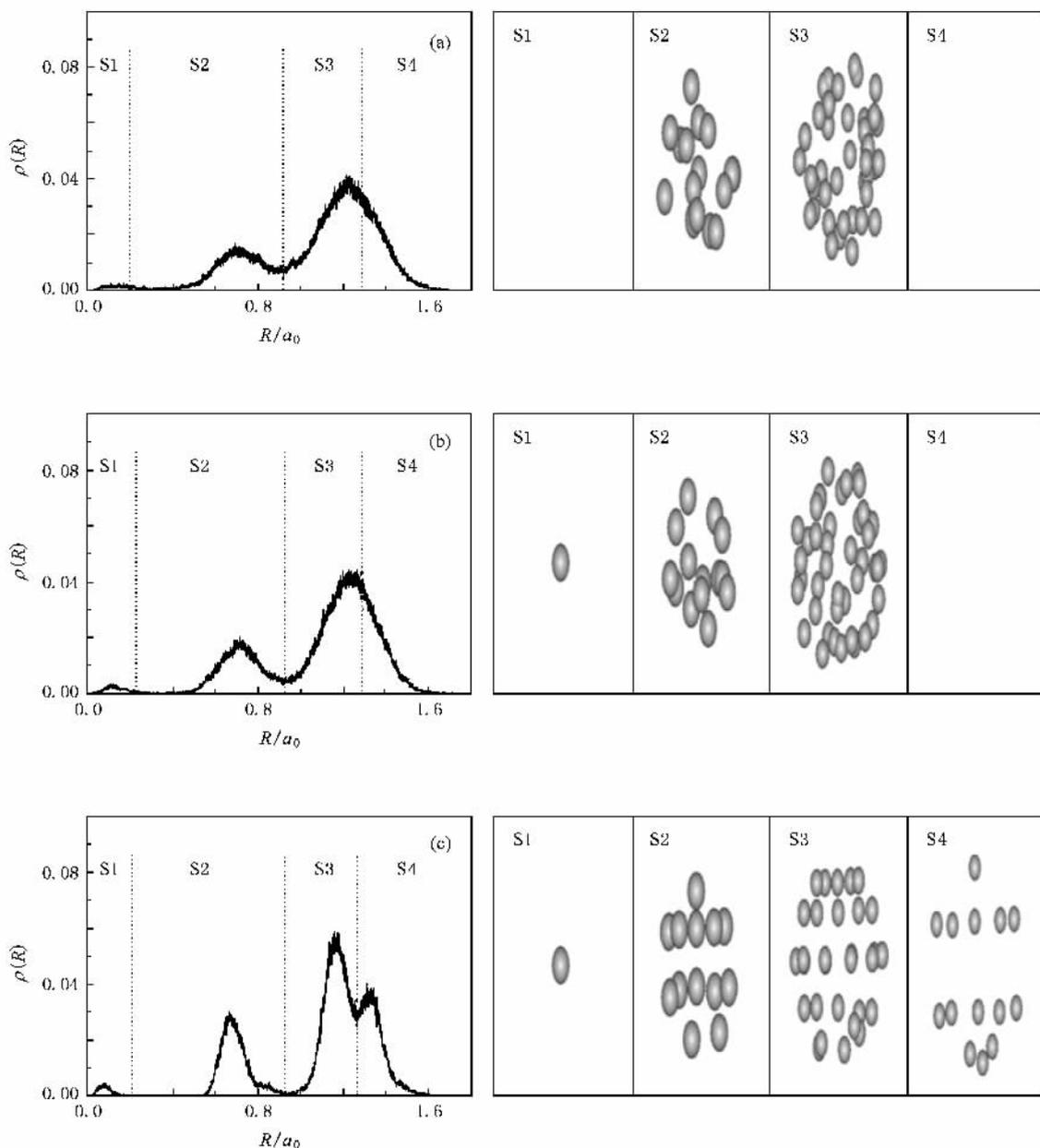


图 4 Cu_{58} 团簇在不同温度时的原子密度分布函数及其所对应的各壳层原子结构 (a) $T = 1100 \text{ K}$ (b) $T = 800 \text{ K}$, (c) $T = 450 \text{ K}$

何形状.

3.2. 两个 Cu_{55} 团簇在室温下的并合

图 6 显示了两个 Cu_{55} 团簇在并合过程中均方位移 D_{50} (曲线 a) 和质心间距离 (曲线 b) 随模拟时间的变化. 由图 6 可见, 均方位移曲线呈现出“平台—升高”的阶梯型上升趋势, 并可划分为 0—24000 步、24000—62000 步、62000—100000 步和 100000—180000 步四个变化阶段, 分别称为第 I 阶段、第 II 阶段、第 III 阶段和第 IV 阶段. 在这些平台区域之间,

存在着均方位移上升的阶段, 这种变化不但反映了并合过程中原子扩散的情况, 并且表明这两个团簇并合时结构所发生的变化. 在平台区, 团簇内原子移动较小, 相应的结构变化不明显; 而在上升区, 团簇内原子位置变化剧烈, 相应结构变化较大. 与均方位移曲线变化不同的是, 质心间距离随时间的变化总体上呈现出阶梯型下降趋势, 这说明随着并合的进行, 两个团簇越靠越近并最终成为一个团簇.

由于均方位移曲线反映的是全部原子的运动情况, 而无法反映有多少原子运动更剧烈、位置变化更

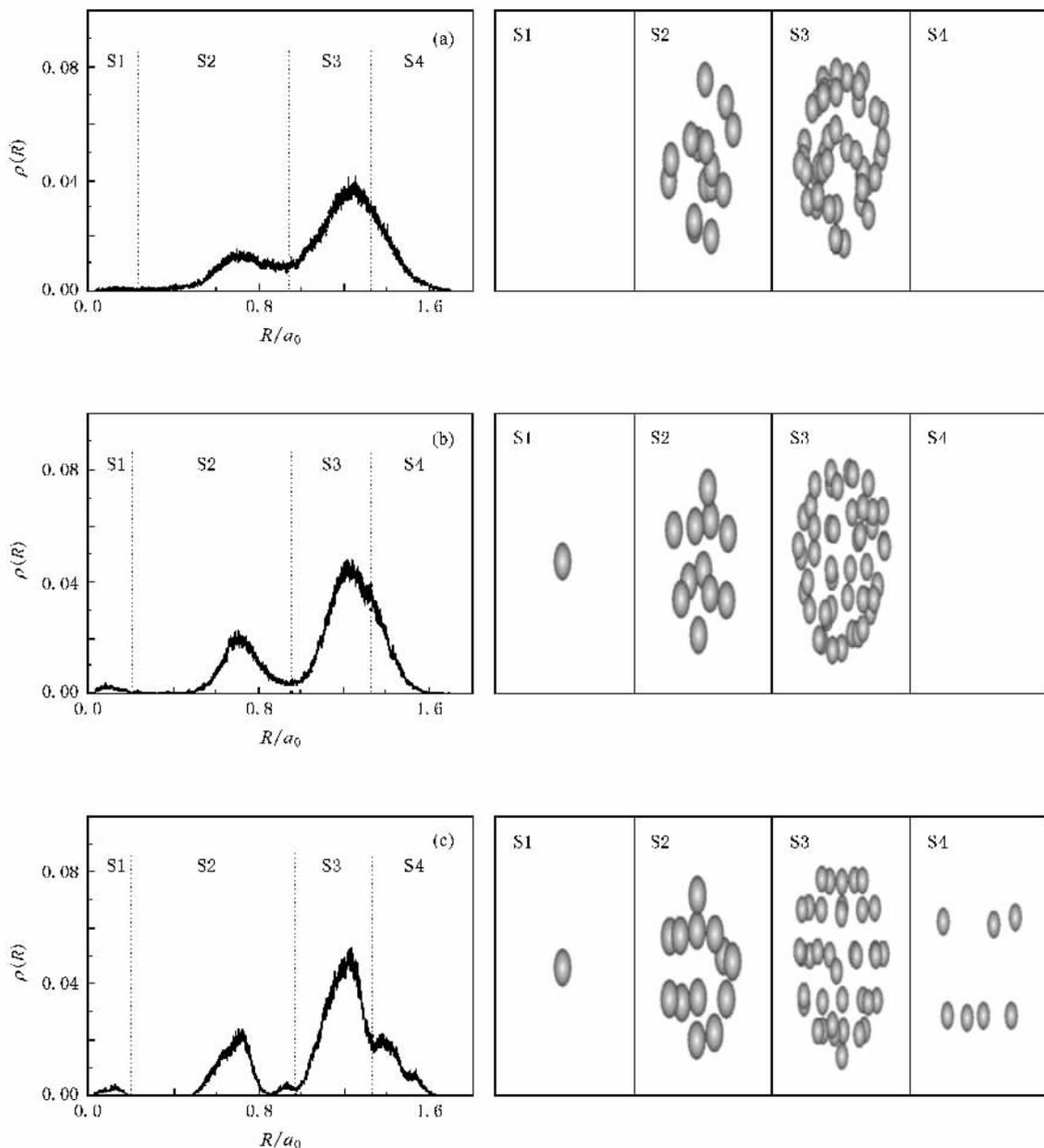


图 5 Cu_{59} 团簇在不同温度时的原子密度分布函数及其所对应的各壳层原子结构 (a) $T = 1100 \text{ K}$ (b) $T = 700 \text{ K}$, (c) $T = 400 \text{ K}$

明显. 将所模拟体系内原子逐个编号后对图 6 所示的四个变化阶段内每个原子的位置取平均, 记录下同一个原子在相邻前后阶段相对距离的变化, 结果如图 7 所示. 图 7 (a) (b) 和 (c) 分别对应图 6 中第 II 阶段相对第 I 阶段、第 III 阶段相对第 II 阶段和第 IV 阶段相对第 III 阶段每个原子的位置变化. 由图 7 (a) 可见, 在并合第 II 阶段大多数原子的位置较第 I 阶段都有了较大的改变, 使得如图 6 所示的团簇质心间距离在并合第二阶段首先出现了一个急剧的下降. 这说明这个过程中由于两个团簇之间的相互作用, 使这两个团簇迅速靠近, 导致两个团簇出现了较

大的变形. 值得注意的是, 图 6 中表征原子扩散能力的均方位移变化却并不显著, 说明在这个阶段原子的扩散对于并合过程中结构变化的影响并不明显. 在图 7 (b) 显示的第 III 阶段原子的位置与第 II 阶段相比, 则只有少部分原子远离了其在第 II 阶段的原子位置, 大部分的原子只是在其第 II 阶段所在位置附近作小幅度调整. 这说明第 III 阶段团簇的形状变化较第 II 阶段为小, 原子的位置改变主要是通过原子的扩散完成, 与之相对应如图 6 所示的均方位移曲线有了一个较大的增加, 而质心位置变化则相对

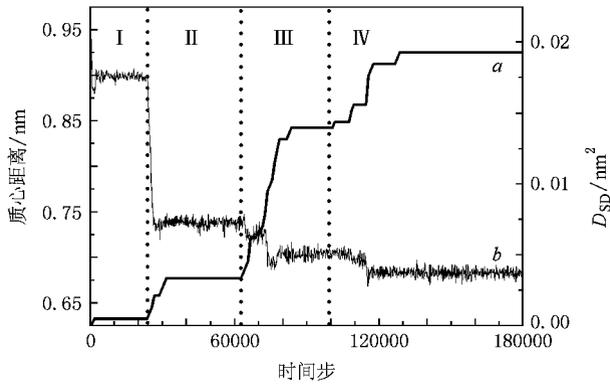


图 6 均方位移 D_{SD} 和质心间距离随模拟时间步的变化

较小.到了并合的第IV阶段,尽管仍有少部分原子的位置发生了较大变化,但绝大多数原子的位置较第III阶段没有发生变化.这说明随着并合的进行,所模拟体系的结构逐渐趋于稳定.

图 8 显示了并合过程中各阶段原子结构的变化,图 8(a)(b)(c)和(d)分别对应图 6 所示均方位

移曲线中并合四个阶段各平台区域在第 20000 步、第 60000 步、第 100000 步和第 160000 步的原子结构,图 8(b)和(c)中用深黑色标志了图 7 中均方位移 $D_{SD} > 0.02 \text{ nm}^2$ 的原子.如图 8(a)所示,在并合第 I 阶段的平台区域,两个团簇由于相互吸引彼此靠近,这时团簇的形状没有发生改变.随着并合的进行,到了并合第 II 阶段的平台区域,图 8(b)显示出两个团簇都发生了较大的形状改变,在相接触区域附近的原子位置变化最大,颈状区域基本形成,这时如图中所示的深黑色原子的位置较第 I 阶段发生了很大变化.在并合第 III 阶段的平台区域,则只有少数原子的位置发生了较大改变,颈状区域附近的原子则主要通过扩散调整其局域位置,所模拟体系结构的改变也主要出现在颈状区域附近,在远离接触区域的原子则仍保持它们的原结构特征.第 IV 阶段中团簇的结构基本稳定,此阶段结构大体保持上一阶段的构型,发生局部位置调整的原子很少.

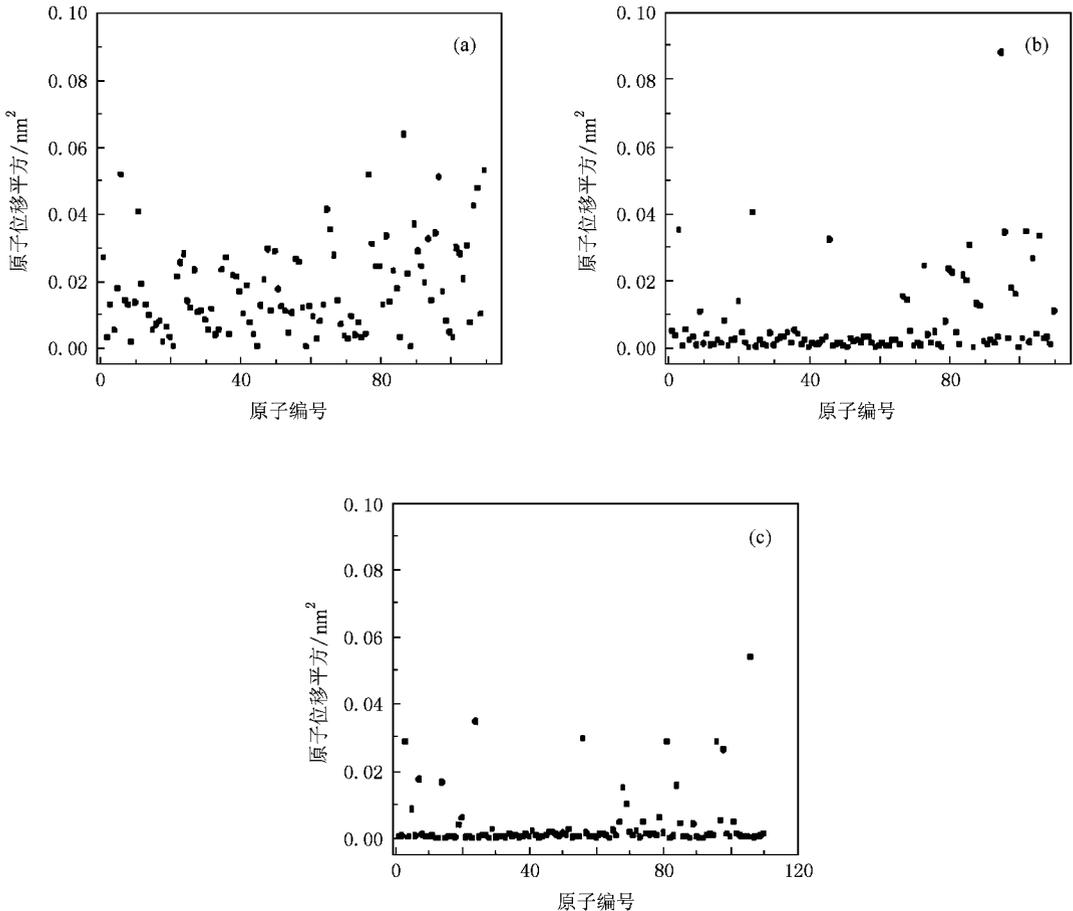


图 7 两个团簇中各原子位置在四个阶段的相对变化 (a)第 II 阶段相对第 I 阶段 (b)第 III 阶段相对第 II 阶段 (c)第 IV 阶段相对第 III 阶段

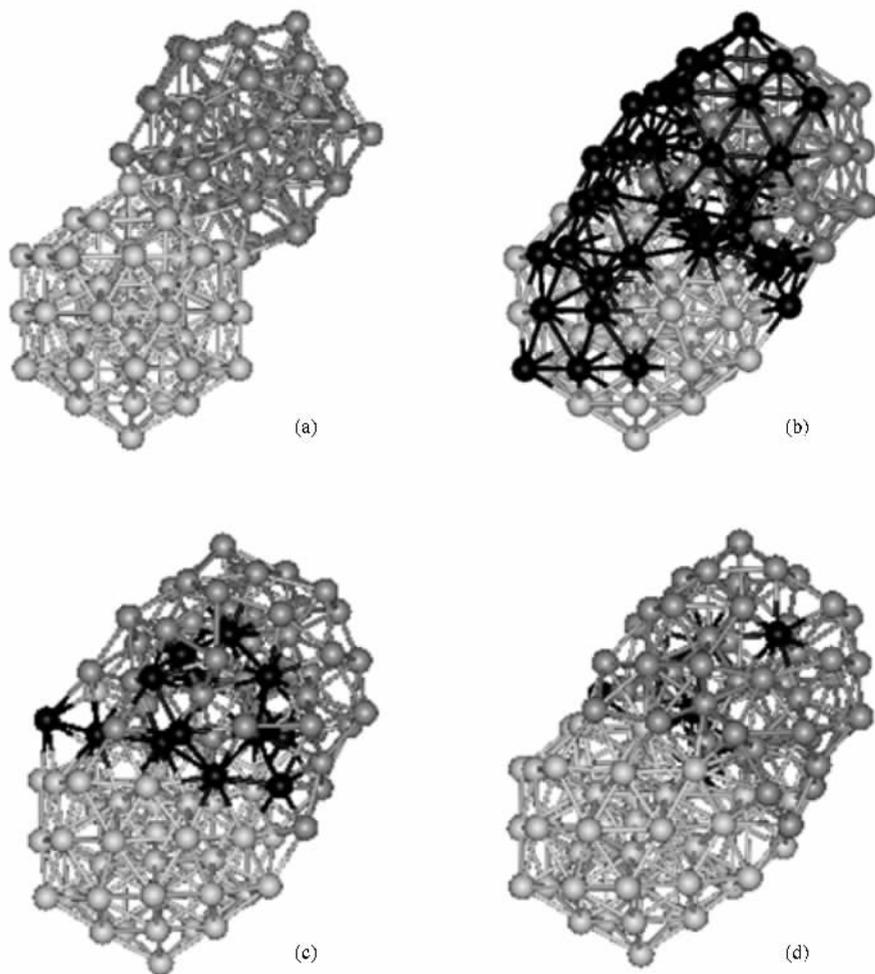


图 8 团簇并合过程中原子结构的变化 (a)对应图 6 第 20000 步 (b)对应图 6 第 60000 步, (c)对应图 6 第 100000 步 (d)对应图 6 第 160000 步

4. 结 论

本文对三类高温时处于熔融状态 Cu_N ($N = 57, 58, 59$) 小团簇以相同降温速率冷却以及两个具有二十面体结构的 Cu_{55} 团簇在室温条件下发生并合时的结构变化进行了正则系综分子动力学模拟研究. 模拟结果表明, 在降温过程中团簇内的原子运动及其所导致的团簇微观结构呈现出较大的差异. 在较高温区间内由双壳层转变为多壳层的结构变化过程中, Cu_{57} 团簇表现为原子向团簇中心和团簇外部运动, 而 Cu_{58} 和 Cu_{59} 团簇则表现为原子向团簇中心运动. 在随后的降温区间内, 伴随着团簇各壳层内原子不断交换位置, Cu_{57} 团簇第二壳层内的原子结构转变为双六边形双金字塔形状. 对于 Cu_{58} 和 Cu_{59} 团簇, 在由三壳层转变为四壳层的结构变化过程中, 在第

二壳层内由 13 个原子组成变形的双五边形双金字塔形状. Cu_{58} 团簇的最外壳层内的原子呈现为附加 2 个原子的双五边形双金字塔形状, 而 Cu_{59} 团簇的最外壳层则只有 7 个原子. 模拟结果还表明, 两个 Cu_{55} 团簇在室温下的并合过程可以分为四个阶段, 每一阶段都存在一种可以持续相对较长时间的结构, 每一阶段向下一阶段发展过程中发生较大位置改变的原子数随并合的进行逐步减少. 在并合的起始阶段两个团簇由于吸引彼此靠近, 随后两个团簇结构发生较大的变形, 在相接触处出现颈状区域, 进而团簇原子主要通过原子扩散进行结构调整, 最后完成并合. 在并合过程中, 距离接触区较远的原子仍可基本保持并合前的结构特征. 模拟研究发现小尺寸铜团簇在凝固和并合过程中所具有的分阶段变化特点, 预示着可以利用这些小尺寸团簇在某一阶段的结构特征制备具有新型结构和性质的纳米小颗粒.

- [1] Ltimmen N , Kraska T 2005 *Phys. Rev. B* **71** 205403
 [2] Li T X , Ji Y L , Yu S W , Wang G H 2000 *Solid State Commun.* **116** 547
 [3] Zhang Z , Hu W Y , Xiao S F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125443
 [4] Hawa T , Zachariah M R 2005 *Phys. Rev. B* **71** 165434
 [5] Hawa T , Zachariah M R 2006 *J. Aerosol Sci.* **37** 1
 [6] Yadha V , Helble Y J 2004 *J. Aerosol Sci.* **35** 665
 [7] Zhao L Y , Choi P 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 1935
 [8] Yukna J , Wang L C 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 13337
 [9] Xu S N , Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 379 (in Chinese) [徐送宁、张 林、张彩碚、祁 阳 2007 金属学报 **43** 379]
 [10] Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 77
 [11] Yang Q W , Zhu R Z , Wen Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 89 (in Chinese) [杨全文、朱如曾、文玉华 2005 物理学报 **54** 89]
 [12] Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2874
 [13] Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2009 *Physica B* **404** 205
 [14] Zhang L , Xu S N , Zhang C B , Qi Y 2008 *Acta Metall. Sin.* **44** 1161 (in Chinese) [张 林、徐送宁、张彩碚、祁 阳 2008 金属学报 **44** 1161]
 [15] Mei J , Davenport J W , Fernado G W 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4653
 [16] Zhang L , Wang S Q , Ye H Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 610

Structural changes during freezing and coalescing of small sized clusters on atomic scale^{*}

Zhang Lin^{1)†} Xu Song-Ning^{1)✉} Li Wei¹⁾ Sun Hai-Xia¹⁾ Zhang Cai-Bei¹⁾

¹⁾ College of Science , Northeastern University , Shenyang 110004 , China)

²⁾ School of Science , Shenyang Ligong University , Shenyang 110168 , China)

(Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 20 March 2009)

Abstract

Structural changes of three molten Cu_N ($N = 57, 58, 59$) clusters during freezing and two Cu_{55} clusters with perfect icosahedral geometries in the coalescence processing at 300 K are investigated by molecular dynamics simulations based on the embedded atom method. Simulation results show that both freezing and coalescing processes have distinct stages. There exist great differences in atomic movement and microstructure change among the three Cu_N ($N = 57, 58, 59$) clusters during freezing, which result in the different patterns of atomic packing in the three clusters. Of the three clusters, the ordered degree of the Cu_{59} cluster is the lowest. Initially structural changes of the two Cu_{55} cluster during coalescence result from large position displacements of atoms due to the deformation, then the atomic diffusion plays a mainly role in changing structure. The atoms far from the contact region between the two clusters can remain their origin structures.

Keywords : cluster , molecular dynamics , computer simulation , surface

PACC : 3640B , 6120J , 6185 , 6810J

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2006CB605103).

[†] E-mail : zhanglin@imp.neu.edu.cn